

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-090550

(43)Date of publication of application : 04.04.1997

(51)Int.Cl. G03C 1/498  
G03C 1/498  
G03C 8/06  
G03C 8/40

(21)Application number : 07-250477

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1995

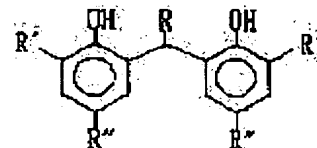
(72)Inventor : ARAI TSUTOMU  
ISHIZAKA TATSUYA

## (54) HEAT DEVELOPING PHOTSENSITIVE MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photosensitive material high in sensitivity and Dmax, and capable of obtaining a contrasty photographic characteristic, usable for printing plate making by incorporating a specified metal ion or complex ion in silver halide.

**SOLUTION:** The material is formed by incorporating a silver salt of org. acid, a silver halide and a hydrazine deriv.. One kind ion of the metal belonging to a group VII or VIII in the periodic table or complex ion is incorporated in the silver halide. And, the metal ion incorporated in the silver halide is one kind selected from among ions of Rh, Re, etc., or a complex ion. A developer is incorporated preferably in the heat photosensitive material, and a compd. expressed by the formula is used as the developer. In the formula, R is hydrogen atom or 1-10C alkyl group, and R' and R'' are each 1-5C alkyl group.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.10.2001  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.04.2004  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3600663  
[Date of registration] 24.09.2004  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-010728  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 21.05.2004  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-90550

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/498	5 0 4		G 0 3 C 1/498	5 0 4
	5 0 2			5 0 2
8/06	5 0 1		8/06	5 0 1
8/40	5 0 5		8/40	5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願平7-250477

(22) 出願日 平成7年(1995)9月28日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 荒井 勉

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 石坂 達也

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 D m a x が高く超硬調な写真特性を有し、特に製版用として適した熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 有機酸銀、ヒドラジン誘導体、および周期律表第VII 族または第VIII族に属する金属のイオンまたは錯体イオンを含有するハロゲン化銀を組み合わせた熱現像感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも有機酸銀、ハロゲン化銀およびヒドラジン誘導体を有してなる熱現像感光材料において、該ハロゲン化銀が周期律表の第VII族または第VIII族に属する金属のイオンまたは錯体イオンを少なくとも一種含有することを特徴とする熱現像感光材料。

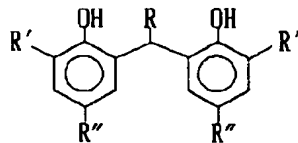
【請求項2】 ハロゲン化銀に含有される金属イオンが、Rh、Re、Ru、Os、Ir、Co、Feのイオンまたは錯体イオンから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載の熱現像感光材料。

【請求項3】 熱現像感光材料が更に現像剤を含有することを特徴とする請求項1または2記載の熱現像感光材料。

【請求項4】 該現像剤が下記一般式(A)で表わされる化合物であることを特徴とする請求項3記載の熱現像感光材料。

【化1】

一般式(A)



式中Rは水素原子、または炭素原子数1～10のアルキル基を表し、R'およびR''は炭素原子数1～5のアルキル基を表す。

【請求項5】 少なくとも有機酸銀、ハロゲン化銀、現像剤およびヒドラジン誘導体を有してなる熱現像感光材料を画像露光した後、加熱して画像を形成する方法において、該ハロゲン化銀が周期律表の第VII族または第VIII族に属する金属のイオンまたは錯体イオンを少なくとも一種含有するものであることを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像感光材料に関し、特に印刷製版用に適している熱現像感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱現像処理法を用いて写真画像を形成する熱現像感光材料は、例えば米国特許第3152904号、3457075号、及びD. モーガン (Morgan) と B. シェリー (Shely)による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp)編集、第2頁、1969年に開示されている。このような熱現像感光材料は、還元可能な銀源 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒

(例えばハロゲン化銀)、銀の色調を制御する色調剤及び還元剤を通常バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温 (例えば、80℃以上) に加熱した場合に還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。このような熱現像感光材料は、マイクロ感光材料や、レントゲンに使われてきたが、印刷製版用の感光材料としては一部で使われているのみである。それは、得られる画像のDmaxが低く、階調が軟調なために、印刷製版用感光材料としては画質が著しく悪いからであった。一方、近年レーザーや発光ダイオードを用いたスキャナーやイメージセッターが広く普及し、これらの出力機に適性を有する、感度、Dmaxが高く、かつ硬調な熱現像感光材料の開発が強く望まれていた。

【0003】ところで、米国特許第3,667,958号には、ポリヒドロキシベンゼン類とヒドロキシルアミン類、レダクトン類又はヒドラジン類を併用した熱現像感光材料が高い画質識別性と解像力を有することが記載されているが、そこで用いるハロゲン化銀に周期律表の第VII族または第VIII族に属する金属のイオンまたは錯体イオンの少なくとも一種を含有せしめることについては、記載がない。また、特開平2-236542号にはハロゲン化銀に多価金属イオンを含有させることにより熱カブリを防止した熱現像感光材料が記載されているが、かかるハロゲン化銀とヒドラジン誘導体を組み合わせて使用することについては記載されていない。更に、特開平4-358144号には、高照度不軌特性を改良するためにイリジウムイオンを含有させたハロゲン化銀を用いた熱現像感光材料が記載されているが、このハロゲン化銀とヒドラジン誘導体を組み合わせて使用することについては記載されていない。一方、現像液を使用して処理されるハロゲン化銀感光材料の分野では、ヒドラジン誘導体を使用して硬調な写真特性を得ることが公知である。例えば、米国特許4681836号 (特公平3-7929号) には、ロジウムイオンを含有するハロゲン化銀からなる乳剤とヒドラジン誘導体とを組み合わせることによってコントラストの上昇とカブリの低下が達成されることが記載されているが、この技術を熱現像感光材料に利用しうるか否かについては記載されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、感度、Dmaxが高く、かつ印刷製版用途に使用できる硬調な写真特性を示す熱現像感光材料およびそれを用いて湿式処理が必要なく完全ドライ処理が可能な画像形成方

法を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、少なくとも有機酸銀、ハロゲン化銀およびヒドラジン誘導体を有してなる熱現像感光材料において、該ハロゲン化銀が周期律表の第VII族または第VIII族に属する金属のイオンまたは錯体イオンの少なくとも一種を含有することを特徴とする熱現像感光材料によって達成された。また、本発明の目的は、少なくとも有機酸銀、現像剤、ハロゲン化銀およびヒドラジン誘導体を有してなる熱現像感光材料に画像露光を与えた後、加熱することによって銀からなる黑白画像を形成する方法において、該ハロゲン化銀が周期律表の第VII族または第VIII族に属する金属のイオンまたは錯体イオンの少なくとも一種を含有することを特徴とする画像形成方法によって達成された。

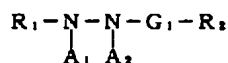
#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるヒドラジン誘導体は、下記一般式(1)によって表わされる化合物が好ましい。

一般式(1)

#### 【0007】

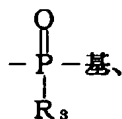
#### 【化2】



【0008】式中、R<sub>1</sub>は脂肪族基または芳香族基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、不飽和ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヒドラジノ基を表わし、G<sub>1</sub>は-CO-基、-SO<sub>2</sub>-基、-SO-基、

#### 【0009】

#### 【化3】



【0010】-CO-CO-基、チオカルボニル基、又はイミノメチレン基を表わし、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアシル基を表わす。R<sub>3</sub>はR<sub>2</sub>に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、R<sub>2</sub>と異なってもよい。

【0011】一般式(1)において、R<sub>1</sub>で表わされる脂肪族基は好ましくは炭素数1~30のものであって、特に炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基である。ここで分岐アルキル基はその中に1つまたはそれ以上のヘテロ原子を含んだ飽和のヘテロ環を形成するように環化されていてもよい。また、このアルキル基は置換基を有していてもよい。一般式(1)において、R<sub>1</sub>で表わされる芳香族基は単環または2環のアリール

基または不飽和ヘテロ環基である。ここで、不飽和ヘテロ環基は単環または2環のアリール基と縮環してヘテロアリール基を形成してもよい。例えばベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環等があるが、なかでもベンゼン環を含むものが好ましい。R<sub>1</sub>として特に好ましいものはアリール基である。R<sub>1</sub>の脂肪族基または芳香族基は置換されていてもよく、代表的な置換基としては例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環を含む基、ピリジニウム基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アルキルまたはアリールスルホニルオキシ基、アミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ウレタン基、ヒドラジド構造を持つ基、4級アンモニウム構造を持つ基、アルキルまたはアリールチオ基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、カルボキシ基、スルホ基、アシル基、アルコキシまたはアリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、リン酸アミド基、ジアシルアミノ基、イミド基、アシルウレア構造を持つ基、セレン原子またはテルル原子を含む基、3級スルホニウム構造または4級スルホニウム構造を持つ基などが挙げられ、好ましい置換基としては直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数1~20のもの)、アラルキル基(好ましくはアルキル部分の炭素数が1~3の単環または2環のもの)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20のもの)、置換アミノ基(好ましくは炭素数1~20のアルキル基で置換されたアミノ基)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30を持つもの)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~30を持つもの)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30を持つもの)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~30のもの)などである。

【0012】一般式(1)において、R<sub>2</sub>で表わされるアルキル基としては、好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、アリール基としては単環または2環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環を含むものである。不飽和ヘテロ環基としては少なくとも1つの窒素、酸素、および硫黄原子を含む5~6員環の化合物で、例えばイミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリジニウム基、キノリニウム基、キノリニル基などがある。ピリジル基またはピリジニウム基が特に好ましい。アルコキシ基としては炭素数1~8のアルコキシ基のものが好ましく、アリーロキシ基としては単環のものが好ましく、アミノ基としては無置換アミノ基、及び炭素数1~10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基が好ましい。R<sub>2</sub>は置換さ

れていても良く、好ましい置換基としては $R_1$ の置換基として例示したものがあてはまる。 $R_2$ で表わされる基のうち好ましいものは、 $G_1$ が-CO-基の場合には、水素原子、アルキル基（例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-メタンスルホンアミドプロピル基、フェニルスルホンメチル基など）、アラルキル基（例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシベンジル基など）、アリール基（例えば、フェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、 $\alpha$ -メタンスルホンアミドフェニル基、4-メタンスルホンフェニル基、2-ヒドロキシメチルフェニル基など）、 $-C_2F_4COOM$ （ $M$ : 水素原子、アルカリ金属原子）などである。また、 $G_1$ が-SO<sub>2</sub>-基の場合には、 $R_2$ はアルキル基（例えば、メチル基など）、アラルキル基（例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシベンジル基など）、アリール基（例えば、フェニル基など）または置換アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基など）などが好ましい。 $G_1$ が-COCO-基の場合にはアルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基が好ましい。一般式(I)のGとしては-CO-基、-COCO-基が好ましく、-CO-基が最も好ましい。又、 $R_2$ は $G_1-R_2$ の部分を残余分子から分裂させ、 $-G_1-R_2$ 部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生じさせるようなものであってもよく、その例としては、例えば特開昭63-29751号などに記載のものが挙げられる。

【0013】 $A_1$ 、 $A_2$ は水素原子、炭素数20以下のアルキルまたはアリールスルホン基（好ましくはフェニルスルホン基、又はハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホン基）、炭素数20以下のアシル基（好ましくはベンゾイル基、又はハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖又は分岐状、又は環状の無置換及び置換脂肪族アシル基（置換基としては、例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基が挙げられる））である。 $A_1$ 、 $A_2$ としては水素原子が最も好ましい。

【0014】一般式(I)の $R_1$ 、 $R_2$ の置換基はさらに置換されていても良く、好ましい例としては $R_1$ の置換基として例示したものが挙げられる。さらにその置換基、その置換基の置換基、置換基の置換基の置換基・・・、というように多重に置換されていても良く、好まし

い例はやはり $R_1$ の置換基として例示したものがあてはまる。

【0015】一般式(I)の $R_1$ または $R_2$ はその中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

【0016】一般式(I)の $R_1$ または $R_2$ はその中にハロゲン化銀粒子表面に対する吸着を強める基が組み込まれているものでもよい。かかる吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、複素環チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4, 385, 108号、同4, 459, 347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号に記載された基があげられる。

【0017】本発明において特に好ましいヒドラジン誘導体は、 $R_1$ がスルホンアミド基、アシルアミノ基またはウレイド基を介してバラスト基、ハロゲン化銀粒子表面に対する吸着を促進する基、4級アンモニウム構造を持つ基、またはアルキルチオ基を有するフェニル基であり、Gが-CO-基であり、 $R_2$ が水素原子、置換アルキル基または置換アリール基（置換基としては電子吸引性基または2位へのヒドロキシメチル基が好ましい）であるヒドラジン誘導体である。なお、上記の $R_1$ および $R_2$ の各選択肢のあらゆる組合せが可能であり、好ましい。

【0018】一般式(I)で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0019】

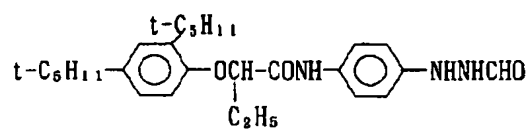
【化4】

(5)

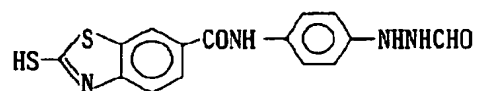
特開平9-90550

I - 1

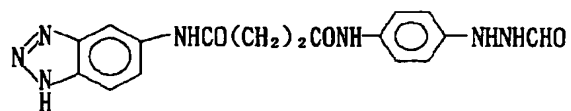
8



I - 2



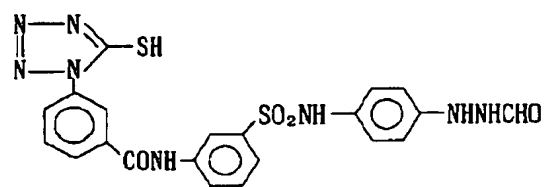
I - 3



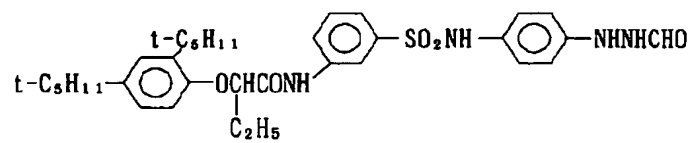
【0020】

【化5】

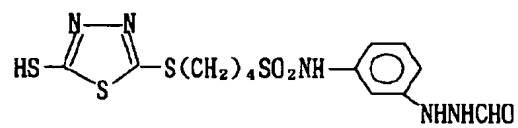
I - 4



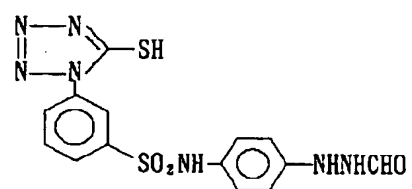
I - 5



I - 6



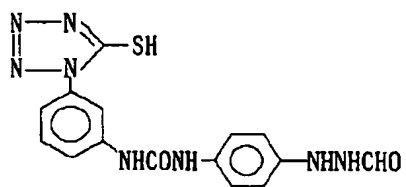
I - 7



【0021】

【化6】

I - 8

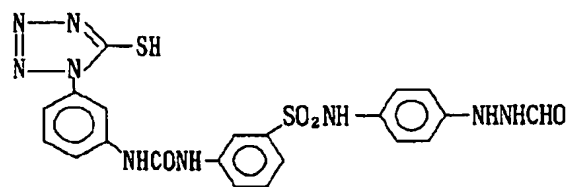

$$t\text{-C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{OCH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHNHSO}_2\text{CH}(\text{CN})-\text{C}_6\text{H}_5$$
CC(C)(C)c1ccc(cc1)OCCCCS(=O)(=O)Nc2ccc(cc2)NNC(=O)Cc3ccccc3O
$$\text{t-C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2\text{NHCH}_3)(\text{NHNHCHO})$$
N#N1C(=N)N(C1)c2ccccc2S(=O)(=O)Nc3ccc(cc3)S(=O)(=O)Nc4ccc(cc4)NHN=O

【化7】

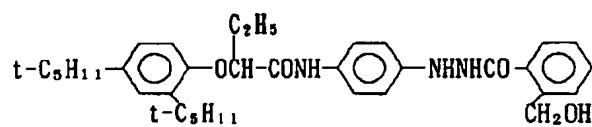


I - 13<sup>13</sup>

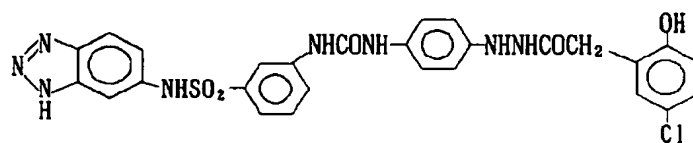
14



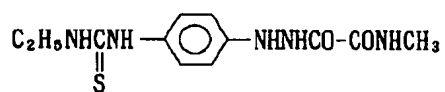
I - 14



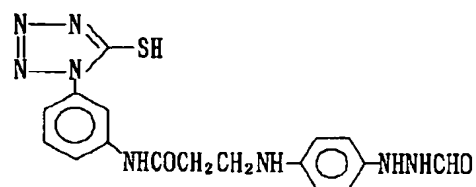
I - 15



I - 16



I - 17

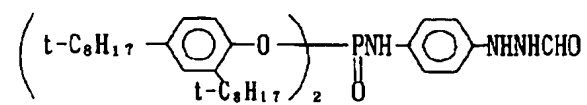


【 0 0 2 3 】

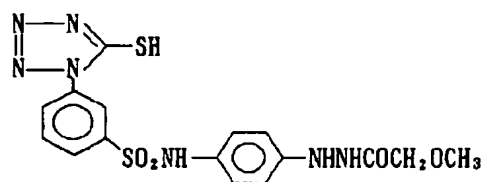
【 化 8 】

I-18

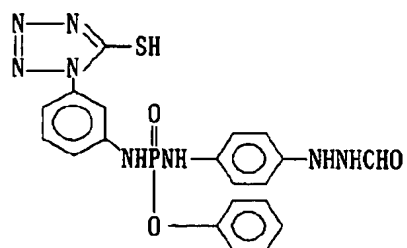
16



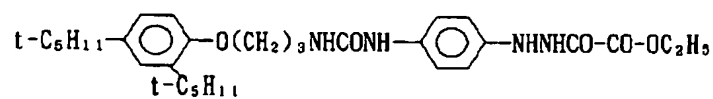
I-19



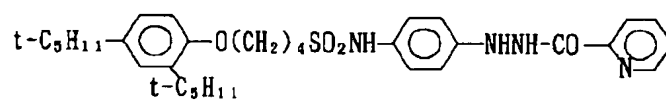
I-20



I-21

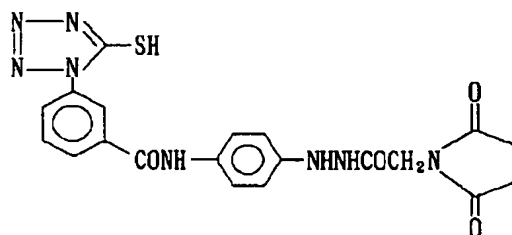


I-22

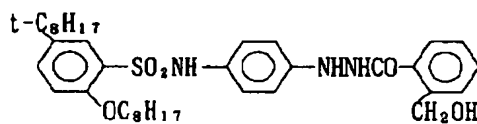


I-23

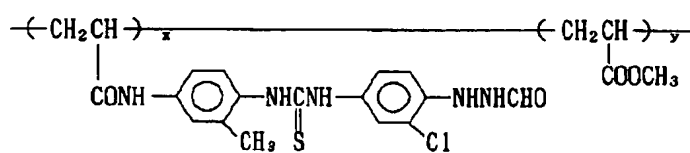
17



I-24



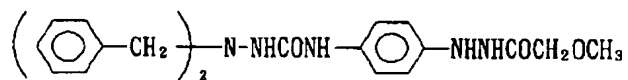
I-25

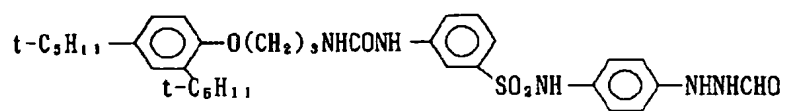
 $x : y = 3 : 97$ 平均分子量  $\approx 10$  万

I-26

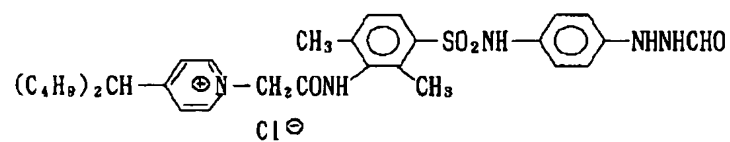


I-27

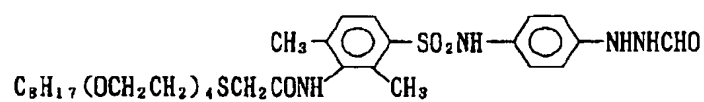


I-28<sup>19</sup>

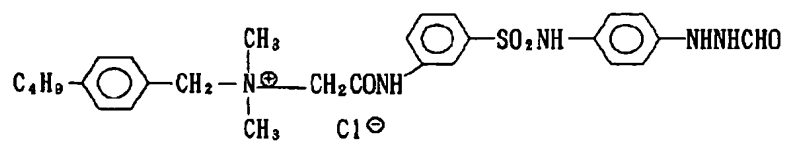
I-29



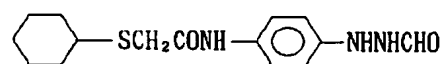
I-30



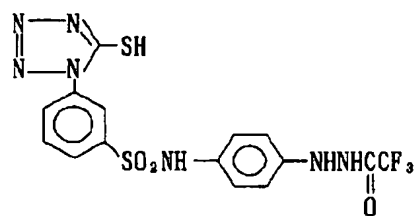
I-31



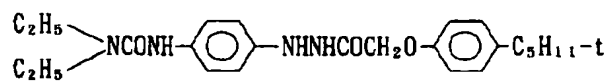
I-32



I-33



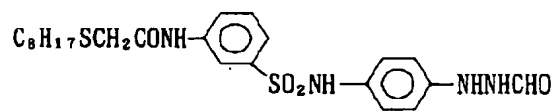
I-34



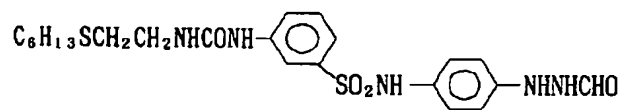
I-35



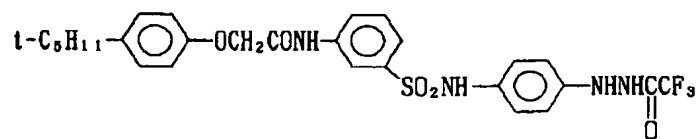
I-36



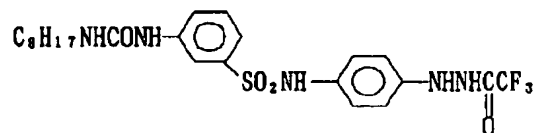
I-37



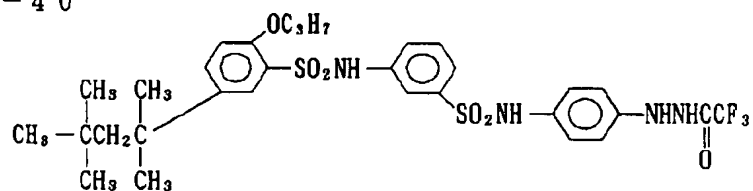
I - 38



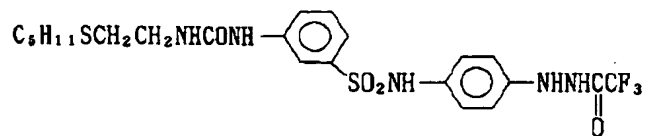
I - 39



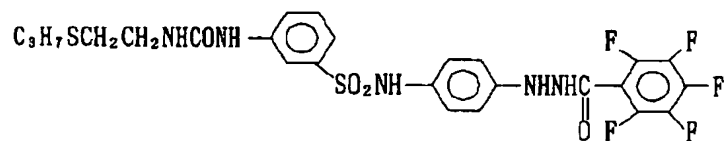
I - 40



I - 41

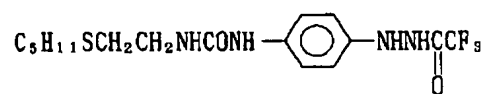


I - 42

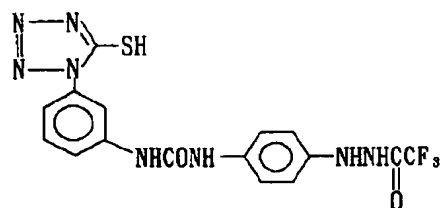


<sup>25</sup>  
I-43

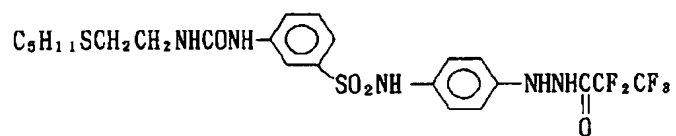
26



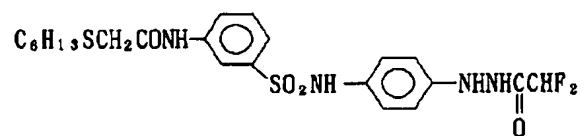
I-44



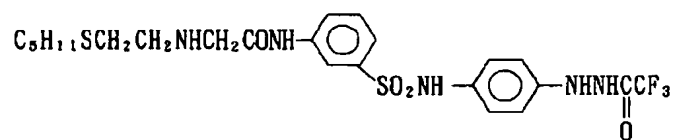
I-45

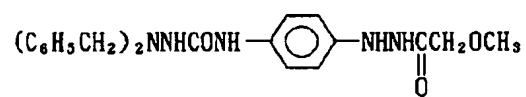


I-46

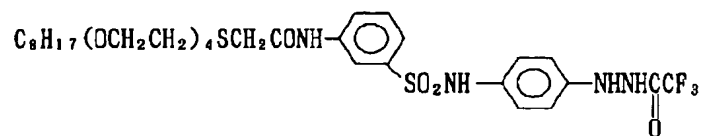


I-47

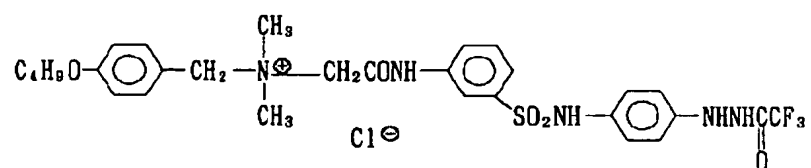


I - 48<sup>27</sup>

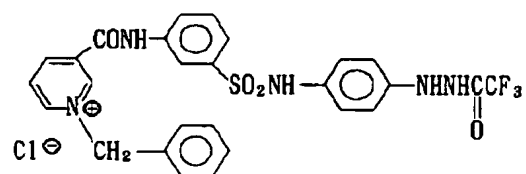
I - 49



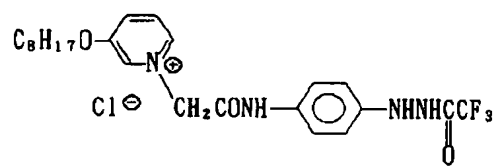
I - 50



I - 51



I - 52



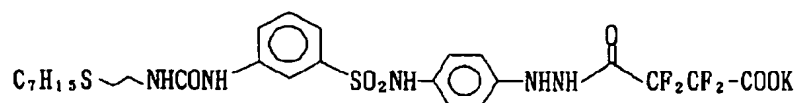
【0030】

【化15】

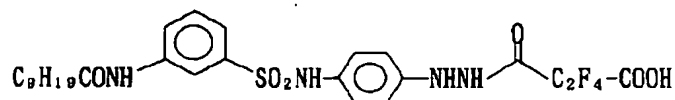


I-53<sup>29</sup>

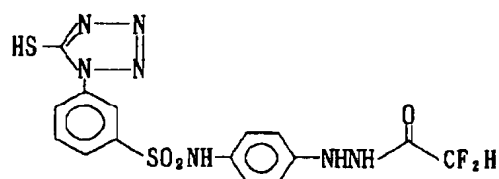
30



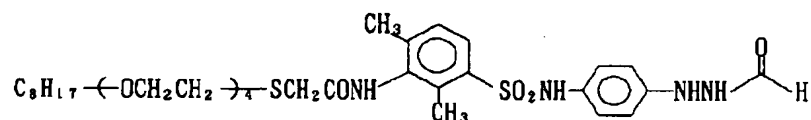
I-54



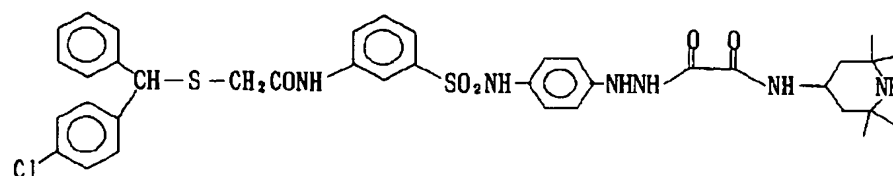
I-55



I-56



I-57



【0031】本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、上記のもの他に、RESEARCHDISCLOSURE Item 2 3516 (1983年11月号、P. 346) およびそこに引用された文献の他、米国特許第4,080,207号、同4,269,929号、同4,276,364号、同4,278,748号、同4,385,108号、同4,459,347号、同4,478,928号、同4,560,638号、同4,686,167号、同4,912,016号、同4,988,604号、同4,994,365号、同5,041,355号、同5,104,769号、英国特許第2,011,391B号、欧州特許第217,310号、同301,799号、同356,898号、特開昭60-179734号、同61-170733号、同61-27074

4号、同62-178246号、同62-270948号、同63-29751号、同63-32538号、同63-104047号、同63-121838号、同63-129337号、同63-223744号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号、同63-294552号、同63-306438号、同64-10233号、特開平1-90439号、同1-100530号、同1-105941号、同1-105943号、同1-276128号、同1-280747号、同1-283548号、同1-283549号、同1-285940号、同2-2541号、同2-77057号、同2-139538号、同2-196234号、同2-196235号、同2-198440号、同2-198441号、同2-19844

2号、同2-220042号、同2-221953号、同2-221954号、同2-285342号、同2-285343号、同2-289843号、同2-302750号、同2-304550号、同3-37642号、同3-54549号、同3-125134号、同3-184039号、同3-240036号、同3-240037号、同3-259240号、同3-280038号、同3-282536号、同4-51143号、同4-56842号、同4-84134号、同2-230233号、同4-96053号、同4-216544号、同5-45761号、同5-45762号、同5-45763号、同5-45764号、同5-45765号、同6-289524号に記載されたものを用いることができる。

【0032】またこの他にも特公平6-77138号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～18頁に記載の1～38の化合物。特開平6-230497号に記載の一般式(4)、一般式(5)および一般式(6)で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1～化合物4-10、28頁～36頁に記載の化合物5-1～5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1～化合物6-7。特開平6-289520号に記載の一般式

(1)および一般式(2)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～7頁に記載の化合物1-1)～1-17)および2-1)。特開平6-313936号に記載の(化2)および(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6頁～19頁に記載の化合物。特開平6-313951号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁～5頁に記載の化合物。特開平7-5610号に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～10頁に記載の化合物1-1～1-38。特開平7-77783号に記載の一般式(1

I)で表される化合物で、具体的には同公報10頁～27頁に記載の化合物II-1～II-102。特開平7-104426号に記載の一般式(H)および一般式(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～15頁に記載の化合物H-1～H-44。に記載されたものを用いることができる。

【0033】本発明におけるヒドラジン誘導体の添加量としては銀1モルあたり $1 \times 10^{-6}$ モルないし $1 \times 10^{-1}$ モル含有されるのが好ましく、特に $1 \times 10^{-5}$ モルないし $5 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい添加量である。

【0034】本発明のヒドラジン誘導体は、適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。また、既に良く知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。本発明ではヒドラジン誘導体と併用して、カブリ防止剤としてインダゾール類(例えばニトロインダゾール)を使用することが好ましい。

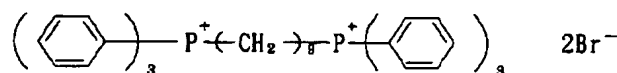
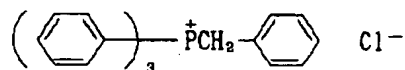
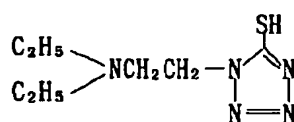
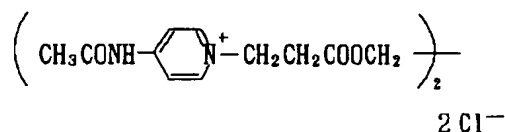
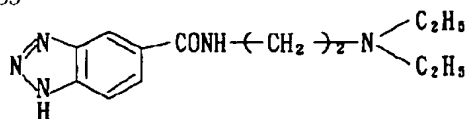
【0035】本感光材料には、ヒドラジン誘導体と併用して、アミン誘導体、オニウム塩化合物、ジスルフィド誘導体、およびヒドロキシアミン誘導体などの造核促進剤を添加することが好ましい。造核促進剤の化合物例を以下にあげる。

【0036】

【化16】

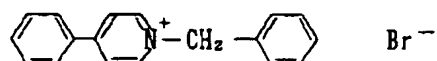
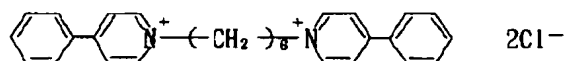
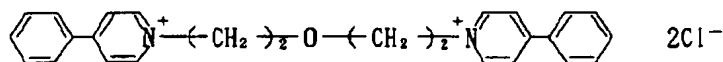
33

34



【0037】

\* \* 【化 1 7】



【0038】本発明の造核促進剤添加量は銀1モルに対し $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが最も好ましい。

【0039】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理法を用いて写真画像を形成するものである。このような熱現像感光材料としては前述のとおり例えば米国特許第3152904号、3457075号、及びD. モーガン(Morgan)とB. シェリー(Shely)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Sy

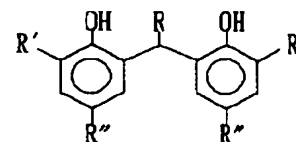
stems)」（イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1969年) 等に開示されている。上記の文献に記載されているに従い、本発明の熱現像感光材料には現像剤を内蔵させることが好ましい。

【0040】好適な現像剤の例は、米国特許第3770448号、3773512号、3593863号、及び調査報告 (Research Disclosure) 第17029及び29

963に記載されており、次のものがある：アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物（例えば、2-ヒドロキシ-ピペリジノ-2-シクロヘキセノン）；現像剤の前駆体としてアミノリダクトン類（reductones）エステル（例えば、ピペリジノヘキソスリダクトンモノアセテート）；N-ヒドロキシ尿素誘導体（例えば、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素）；アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類（例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン）；ホスファアミドフェノール類；ホスファアミドアニリン類；ポリヒドロキシベンゼン類（例えば、ヒドロキノン、t-ブチル-ヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン及び（2, 5-ジヒドロキシフェニル）メチルスルホン）；スルフィドヒドロキサム酸類（例えば、ベンゼンスルフィドヒドロキサム酸）；スルホンアミドアニリン類（例えば、4-（N-メタンスルホンアミド）アニリン）；2-テトラゾリルチオヒドロキノン類（例えば、2-メチル-5-（1-フェニル-5-テトラゾリルチオ）ヒドロキノン）；テトラヒドロキノキサリン類（例えば、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン）；アミドオキシシン類；アジン類（例えば、脂肪族カルボン酸アリアルヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ）；ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ、リダクトン及び／又はヒドラジン；ヒドロキサン酸類；アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ； $\alpha$ -シアノフェニル酢酸誘導体；ビス- $\beta$ -ナフトールと1, 3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ；5-ピラゾロン類；スルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニリンダン（phenylindane）-1, 3-ジオン等；クロマン；1, 4-ジヒドロピリジン類（例えば、2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン）；ビスフェノール類（例えば、ビス（2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、ビス（6-ヒドロキシ-m-トリ）メシトール（mesitol）、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、4, 5-エチリデン-ビス（2-t-ブチル-6-メチル）フェノール）、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。本発明のヒドラジン誘導体と重金属のイオン又は錯体イオンを含有させたハロゲン化銀の組合せによる、超硬調化、高Dmax化、高感度化の効果を、カブリの上昇を引き起こさずに達成させるのに特に適した現像剤はヒンダードフェノール類である。この選択は、現像液を使用して処理されるハロゲン化銀感光材料の分野でヒドラジン誘導体の硬調化、高感度化を引き起こすに適切とされてきた現像剤がジヒドロキシベンゼン類やアスコルビン酸類であったことに照らせば、極めて特異なものであるということができよう。ヒンダードフェノール類としては下記一般式（A）で表わされる化合物が挙げられる。

【0041】

【化18】  
一般式（A）



【0042】式中Rは水素原子、または炭素原子数1～10のアルキル基（例えば、-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、2, 4, 4-トリメチルペンチル）を表し、R' およびR'' は炭素原子数1～5のアルキル基（例えば、メチル、エチル、t-ブチル）を表す。

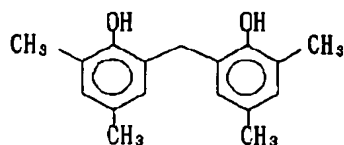
【0043】一般式（A）で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は、以下の化合物に限定されるものではない。

【0044】

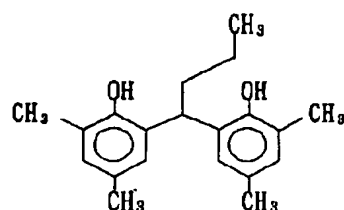
【化19】

A-1

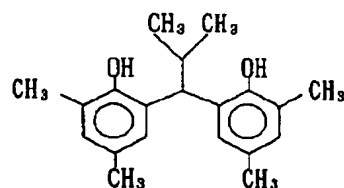
37



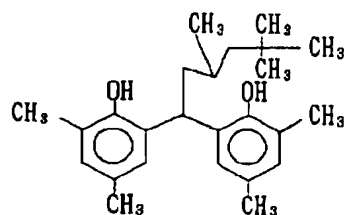
A-2



A-3



A-4

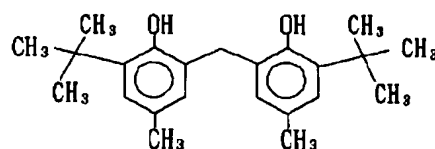


【0045】

【化20】

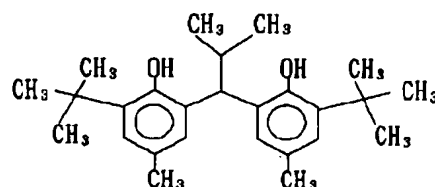
A-5

38



10

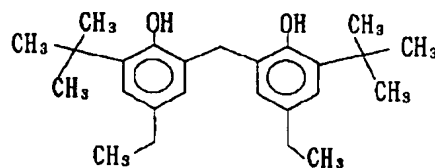
A-6



20

A-7

30



【0046】一般式(A)で表わされる化合物を始めとする現像剤の使用量は好ましくは銀1モル当り $1 \times 10^{-2}$ ～10モル、特に $1 \times 10^{-2}$ ～1.5モルである。

【0047】本発明におけるハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能するものである。画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが0.20μm以下、より好ましくは0.03μm～0.15μm、特に0.03μm～0.11μmが好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、正常晶でない場合、例えば球状、棒状、あるいは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

50 【0048】ハロゲン化銀粒子の形状については、特に

制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数〔100〕面の比率は増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用した T. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165(1985) により求めることができる。

【0049】ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。好ましくは臭化銀あるいは沃臭化銀である。本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique(Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著 Photographic Emulsion Chemistry(The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著 Making and Coating Photographic Emulsion(The Focal Press 刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。このハロゲン化銀はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源に近接するように配置する。また、ハロゲン化銀は有機酸銀とハロゲンイオンとの反応による有機酸銀中の銀の一部または全部をハロゲン化銀に変換することによって調製してもよいし、ハロゲン化銀を予め調製しておき、これを有機酸銀を調製するための溶液に添加してもよく、またはこれらの方法の組み合わせも可能である。後者が好ましい。一般にハロゲン化銀は還元可能銀源(有機酸銀)に対して0.75~30重量%の量を含有することが好ましい。

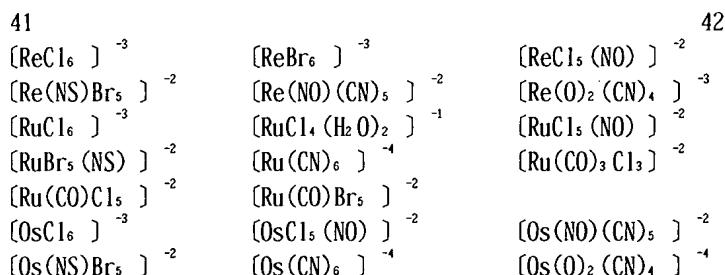
【0050】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族または第VIII族に属する金属のイオンまたは錯体イオンを含有するものである。上記の金属としては、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auがあるが、中でもRh、Re、Ru、Os、Ir、Co、Feから選ばれることが好ましく、特にFeが好ましい。これらの金属のイオンまたは錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属および異種の金属を二種以上併用してもよい。これらの金属のイオンまたは錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ ~ $1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8}$ ~ $1 \times 10^{-4}$ モルである。これらの金属のイオンまたは錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加

する。添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されているように粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。好ましくは粒子内部に分布をもたせることができる。これらの金属化合物は、水あるいは適当な有機溶媒(例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類)に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、あるいはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオンまたは錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法などがある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0051】ロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。例えば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザラト等を持つもの、例えば、ヘキサクロロロジウム(III)錯塩、ヘキサプロモロジウム(III)錯塩、ヘキサアンミンロジウム(III)錯塩、トリオキザラトロジウム(III)錯塩などが挙げられる。

【0052】レニウム、ルテニウム、オスミウム化合物はヨーロッパ公開特許(E P)0336689A号、同0336427A1号、同0336425A1号、同0336426A1号、特開昭63-2042号、特開平1-285941号、同2-20855号に記載された水溶性錯塩であることが好ましい。特に好ましいものとして以下の式で示される六座配位錯体が挙げられる。

$[ML_n]^{n-}$  ここでMはレニウム、ルテニウム、オスミウムであり、nは0、1、2、3または4を表す。Lは配位子であり、好ましくはハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアン酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。具体例としては下記のものが挙げられる。



【0053】イリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム(III) 錯塩、ヘキサクロロイリジウム(IV)錯塩、ヘキサプロモイリジウム(III) 錯塩、ヘキサプロモイリジウム(IV)錯塩、ヘキサヨードイリジウム(III) 錯塩、ヘキサヨードイリジウム(IV)錯塩、ヘキサアンミンイリジウム(III) 錯塩、ヘキサアンミンイリジウム(IV)錯塩、ヘキサシアノイリジウム(III) 錯塩、トリオギザラトイリジウム錯塩等が挙げられる。

【0054】コバルト化合物としては種々のものを使用できるが、六シアノ錯体が特に好ましく、その例としては  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$  が挙げられる（対イオンは重要ではないが例えば、アンモニウム、アルカリ金属イオンが挙げられる）。

【0055】鉄化合物は2価または3価の水溶性の鉄イオン含有化合物であり、具体的にはヒ酸第一鉄、臭化第一鉄、炭酸第一鉄、塩化第一鉄、クエン酸第一鉄、フッ化第一鉄、ギ酸第一鉄、グルコン酸第一鉄、水酸化第一鉄、よう化第一鉄、乳酸第一鉄、しゅう酸第一鉄、リン酸第一鉄、こはく酸第一鉄、硫酸第一鉄、チオシアン酸第一鉄、硝酸第一鉄、硝酸第一鉄アンモニウム、塩基性酢酸第二鉄、アルブミン酸第二鉄、酢酸第二鉄アンモニウム、臭化第二鉄、塩化第二鉄、クロル酸第二鉄、クエン酸第二鉄、フッ化第二鉄、ギ酸第二鉄、グリセロ・リン酸第二鉄、水酸化第二鉄、酸性リン酸第二鉄、硝酸第二鉄、リン酸第二鉄、ピロリン酸第二鉄、ピロリン酸第二鉄ナトリウム、チオシアン化第二鉄、硫酸第二鉄、硫酸第二鉄アンモニウム、硫酸第二鉄グアニジン、クエン酸第二鉄アンモニウム、ヘキサシアノ鉄(II) 酸カリウム、ペンタシアノアンミン第一鉄カリウム、エチレンジニトリロ四酢酸第二鉄ナトリウム、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム、塩化トリス(ジピリジル) 第二鉄、ペンタシアノニトロシル第二鉄カリウム、塩化ヘキサレ第二鉄がある。これらの中でも、特にヘキサシアノ鉄(II) 酸塩、ヘキサシアノ鉄(III)酸塩が顕著な効果を表す。

【0056】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理を用いて写真画像を形成するものであればよいが、還元可能な銀源（有機酸銀）、触媒活性量の前記ハロゲン化銀、ヒドラジン誘導体、現像剤、および必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を通常（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している熱現像感光材料であることが好ましい。本発明の熱現像感光材料は常

温で安定であるが、露光後高温（例えば、80℃以上）に加熱することで現像される。加熱することで有機酸銀（酸化剤として機能する）と現像剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機酸銀の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0057】本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも一層の感光層を有している。支持体の上に感光層のみを形成しても良いが、感光層の上に少なくとも1層の非感光層を形成することが好ましい。感光層に通過する光の量または波長分布を制御するために感光層と同じ側または反対側にフィルター層を形成しても良いし、感光層に染料または顔料を含ませても良い。染料としては特願平7-11184号の化合物が好ましい。感光層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層／低感層または低感層／高感層にしても良い。各種の添加剤は感光層、非感光層、またはその他の形成層のいずれに添加しても良い。本発明の熱現像感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水又は有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0058】色調剤の添加は非常に望ましい。好適な色調剤の例は調査報告第17029号に開示されており、

次のものがある：イミド類（例えば、フタルイミド）；環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン（例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2, 4-チアゾリジンジオン）；ナフタールイミド類（例えば、N-ヒドロキシー-1, 8-ナフタールイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトのヘキサミントリフルオロアセテート）、メルカプタン類（例えば、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール）；N-（アミノメチル）アリールジカルボキシイミド類（例えば、N-（ジメチルアミノメチル）フタルイミド）；ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム（isot

hiuronium）誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ（例えば、N, N'ヘキサメチレン（1-カルバモイル-3, 5-ジメチルピラゾール）、1, 8-（3, 6-ジオキサオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）、及び2-（トリプロモメチルスルホニル）ベンゾチアゾールの組み合わせ）；メロシアン染料（例えば、3-エチル-5-（（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン（benzophthiazolinyli

dene）-1-メチルエチリデン）-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン（oxazolidinedione））；フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩（例えば、4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン）；フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ（例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリスルホン酸ナトリウム）；フタラジン+フタル酸の組み合わせ；フタラジン（フタラジンの付加物を含む）とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物）から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ；キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体；ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類（例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン）；ピリミジン類及び不斉-トリアジン類（例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン）、及びテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3, 6-ジメロカプト-1, 4-ジフェニル-1H、4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン。好ましい色調剤としてはフタラゾンである。

【0059】還元可能な銀源は還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖（1

0~30、好ましくは15~25の炭素原子数）の脂肪族カルボン酸が好ましい。配位子が、4. 0~10. 0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。好適な銀塩の例は、Research Disclosure 第17029及び29963に記載されており、次のものがある：有機酸の塩（例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等）；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩（例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3, 3-ジメチルチオ尿素等）；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体（例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド）、ヒドロキシ置換酸類（例えば、サリチル酸、安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、5, 5-チオジサリチル酸）、チオエン類の銀塩又は錯体（例えば、3-（2-カルボキシエチル）-4-ヒドロキシメチル-4-（チアゾリン-2-チオエン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン）、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体また塩；サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩；及びメルカプチド類の銀塩。好ましい銀源はベヘン酸銀である。有機酸銀は好ましくは銀量として $3\text{ g/m}^2$ 以下である。さらに好ましくは $2\text{ g/m}^2$ 以下である。

【0060】このような感光材料中にはかぶり防止剤が含まれて良い。最も有効なかぶり防止剤は水銀イオンであった。感光材料中にかぶり防止剤として水銀化合物を使用することについては、例えば米国特許第3589903号に開示されている。しかし、水銀化合物は環境的に好ましくない。非水銀かぶり防止剤としては例えば米国特許第4546075号及び4452885号及び特開昭59-57234号に開示されているようなかぶり防止剤が好ましい。

【0061】特に好ましい非水銀かぶり防止剤は、米国特許第3874946号及び4756999号に開示されているような化合物、 $-\text{C}(\text{X}^1)(\text{X}^2)(\text{X}^3)$ （ここで $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ はハロゲン（例えば、F、Cl、Br及びI）で $\text{X}^3$ は水素又はハロゲン）で表される1以上の置換基を備えたヘテロ環状化合物である。好適なかぶり防止剤の例としては次のものがある。

【0062】

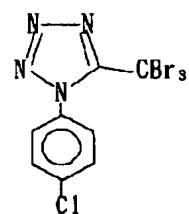
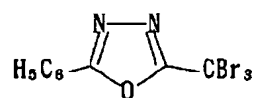
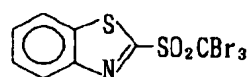
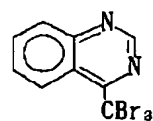
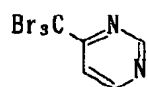
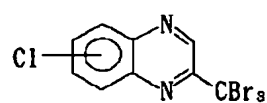
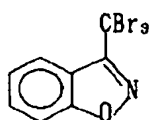
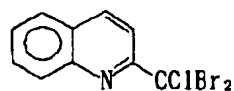
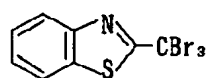
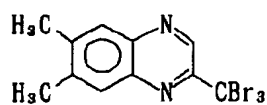
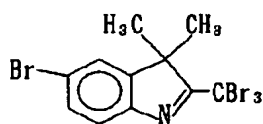
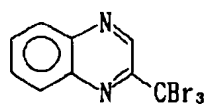
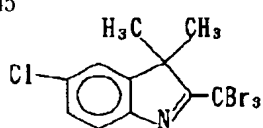
【化21】



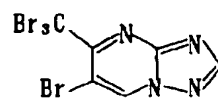
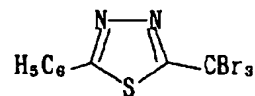
(24)

46

45



40



【0063】

【化22】

50 【0064】更に、より好適なかぶり防止剤は米国特許

第5028523号及び英国特許出願第92221383.4号、9300147.7号、9311790.1号に開示されている。

【0065】本発明の熱現像感光材料には、例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許4639414号、同4740455号、同4741966号、同4751175号、同4835096号に記載された増感色素が使用できる。本発明に使用される有用な増感色素は例えば RESEARCH DISCLOSURE Item 17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item 1831X項(1978年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば

A) アルゴンレーザー光源に対しては、特開昭60-162247号、特開平2-48653号、米国特許2,161,331号、西独特許936,071号、特願平3-189532号記載のシンプルメロシアニン類、B) ヘリウム-ネオンレーザー光源に対しては、特開昭50-62425号、同54-18726号、同59-102229号に示された三核シアニン色素類、特願平6-103272号に示されたメロシアニン類、C) LED光源及び赤色半導体レーザーに対しては特公昭48-42172号、同51-9609号、同55-39818号へ特開昭62-284343号、特開平2-105135号に記載されたチアカルボシアニン類、D) 赤外半導体レーザー光源に対しては特開昭59-191032号、特開昭60-80841号に記載されたトリカルボシアニン類、特開昭59-192242号、特開平3-67242号の一般式(IIIa)、一般式(IIIb)に記載された4-キノリン核を含有するジカルボシアニン類などが有利に選択される。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0066】本発明の熱現像感光材料の露光は、Arレーザー(488nm)、He-Neレーザー(633nm)、赤色半導体レーザー(670nm)、赤外半導体レーザー(780nm、830nm)などが好ましい。

【0067】本発明の熱現像感光材料にはハレーション防止層として、染料を含有する層を設ける事ができる。Arレーザー、He-Neレーザー、赤色半導体レーザー用には400nm~750nmの範囲で、露光波長に少なくとも0.3以上、好ましくは0.8以上の吸収となるように染料を添加する。赤外半導体レーザー用には

750nm~1500nmの範囲で、露光波長に少なくとも0.3以上、好ましくは0.8以上の吸収となるように染料を添加する。染料は1種でも数種を組み合わせても良い。該染料は感光層と同じ側の支持体に近い染料層あるいは、感光層と反対側の染料層に添加する事ができる。

【0068】本発明で用いられる支持体は、紙、合成紙、合成樹脂(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン)をラミネートした紙、プラスチックフィルム(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセテート)、金属板(例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、鉄、銅)、上記のような金属がラミネートあるいは蒸着された紙やプラスチックフィルムなどが用いられる。一方、プラスチックフィルムを熱現像機に通すとフィルムの寸法が伸縮する。印刷感光材料として使用する場合、この伸縮は精密多色印刷を行う時に重大な問題となる。よって本発明では寸法変化の小さいフィルムを用いることが好ましい。例えば、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体や熱処理したポリエチレンなどがある。ガラス転移点の高いものも好ましく、ポリエーテルエチルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート等が使用できる。

【0069】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0070】実施例1

(ハロゲン化銀粒子Aの調製)水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと(96/4)のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後4-ヒドロキシー6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.3gを添加しNaOHでpHを5に調製して平均粒子サイズ0.06μm、投影直径面積の変動係数8%、[100]面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整した。

【0071】(ハロゲン化銀粒子B、C、D、E、F、G、Hの調製)ハロゲン化銀粒子Aの調製において、硝酸銀添加開始と同時に5分間かけて表1のように重金属を添加した以外はハロゲン化銀粒子Aの調製とまったく同様にして調製した。

【0072】

【表1】

ハロゲン化銀粒子	重金属	添加量 (モル/Ag-モル)
A	—	—
B	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	$3 \times 10^{-5}$
C	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{-2}$	$5 \times 10^{-6}$
D	$[\text{IrCl}_6]^{-3}$	$5 \times 10^{-6}$
E	$[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{-2}$	$5 \times 10^{-6}$
F	$[\text{Re}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{-2}$	$5 \times 10^{-6}$
G	$[\text{OsCl}_5(\text{NO})]^{-2}$	$5 \times 10^{-6}$
H	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$	$3 \times 10^{-5}$

【0073】（有機脂肪酸銀を含む感光性乳剤Aの調製）水300ml中にベヘン酸10.6gを入れ90℃に加熱溶解し、充分攪拌した状態で1Nの水酸化ナトリウム31.1mlを添加し、そのままの状態で1時間放置した。その後30℃に冷却し、1Nのリン酸7.0mlを添加して充分攪拌した状態でN-ブロモコハク酸イミド 20 0.13gを添加した。その後、あらかじめ調製したハロゲン化銀粒子Aをベヘン酸に対して銀量として10モル%となるように40℃に加熱した状態で攪拌しながら添加した。さらに1N硝酸銀水溶液25mlを2分間かけて連続添加し、そのまま攪拌した状態で1時間放置した。この水系混合物を攪拌しながらポリ酢酸ビニルの酢酸n-ブチル溶液1.2wt%37gを徐々に添加して分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に2回の水洗と水の除去を行った後、ポリビニルブチラール（平均\*

\*分子量3000）の2.5wt%の酢酸ブチルとイソプロピルアルコールの1:2混合溶液20gを攪拌しながら加えた後、こうして得られたゲル状のベヘン酸およびハロゲン化銀の混合物にポリビニルブチラール（平均分子量4000）12.5g、イソプロピルアルコール57gを加え分解した。使用するハロゲン化銀粒子をB、C、D、E、F、G又はHに変更する以外は同様にして、感光性乳剤B、C、D、E、F、G及びHを作成した。

【0074】熱処理したポリエチレンテレフタレート支持体の上に以下の各層を順次形成し、試料を作成した。尚、乾燥は各々75℃ 5分間で行った。

【0075】バック面側塗布：以下の組成の液を湿潤厚さ 80ミクロンになるように塗布した。

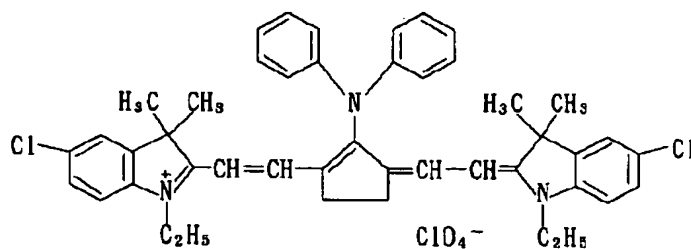
ポリビニルブチラール（10%イソプロパノール溶液）	150ml
染料-B	70mg
染料-C	70mg

【0076】

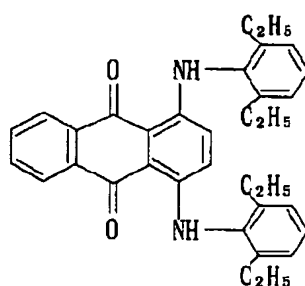
【化23】

51  
染料-B

52



染料-C



## 【0077】感光層面側塗布

\* なるように塗布した。

感光層1：以下の組成の液を塗布銀量が2.0 g/m<sup>2</sup>に\*

感光性乳剤A	73 g
増感色素-1 (0.1% DMF 溶液)	2 ml
カブリ防止剤-1 (0.01% メタノール溶液)	3 ml
カブリ防止剤-2 (1.5% メタノール溶液)	8 ml
カブリ防止剤-3 (2.4% DMF 溶液)	5 ml
フタラゾン (4.5% DMF 溶液)	8 ml
現像剤-1 (10% アセトン溶液)	13 ml
ヒドラジン誘導体 (1% メタノール/DMF=4:1 溶液：表2の種類)	2 ml

## 【0078】

## 【化24】

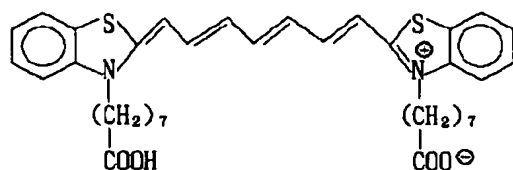
(28)

特開平9-90550

54

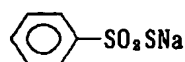
増感色素-1

53

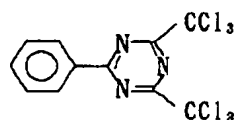
\*【0079】  
【化25】

カブリ防止剤-1

10

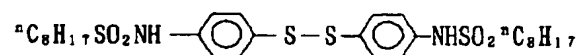


カブリ防止剤-2



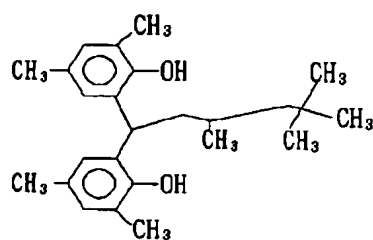
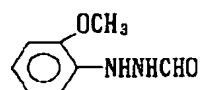
20

カブリ防止剤-3

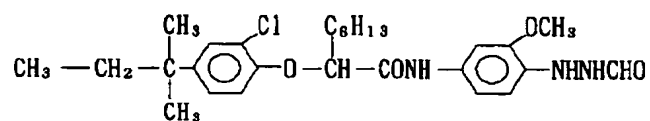


現像剤-1

30

\*  
ヒドラジン誘導体 H-1

ヒドラジン誘導体 H-2



【0080】感光層2

50 上記感光層に対して、感光性乳剤Aを感光性乳剤Bに変

更し、他は感光層1と同様にして感光層2を作った。

【0081】感光層3～8

感光層2と同様に、感光性乳剤C～Hを用いて感光層3＊

アセトン  
2-プロパノール  
メタノール  
セルロースアセテート  
フタラジン  
4-メチルフタル酸  
テトラクロロフタル酸  
テトラクロロフタル酸無水物

【0083】センシトメトリー

上記で作成した熱現像感光材料を830nmにピークを持つ干渉フィルターを導入し、発光時間 $10^{-3}$  secのキセノンフラッシュ光で露光した。その後ヒートドラムを用いて110℃15秒熱現像処理した。濃度3.0を与える露光量の逆数を感度とし、相対感度で示した。また特性曲線で濃度0.3と3.0の点を結ぶ直線の傾きを階調( $\gamma$ )として示した。

【0084】画質評価

830nmのレーザーダイオードを垂直面より13°傾い※

＊～8を作った。

【0082】表面保護層：以下の組成の液を湿潤厚さ100ミクロンになるように各感光層上に塗布した。

175ml  
40ml  
15ml  
8.0g  
1.0g  
0.72g  
0.22g  
0.5g

※たビームで露光した。そして網点を発生させて画質評価した。富士写真フイルム株式会社製のスキャナーフイルムLS5500を同社製のカラスキャナーMAGNASCANで露光したときの網点品質を4点として、それよりもよければ5点。悪ければ3, 2, 1点の5点法で評価した。主に、点のキレを評価した。なお3点以上は印刷感光材料として実用レベルである。

【0085】

20 【表2】

感光層	ハロゲン化銀	ヒドラジン誘導体	感度	Dmax	$\gamma$	画質	備考
1	A	—	10	3.0	4	2	比較
1	A	H-1	45	4.2	8	3	比較
2	B	H-1	56	4.4	16	5	本発明
2	B	H-2	50	4.3	16	5	本発明
3	C	H-1	38	4.4	15	5	本発明
3	C	H-2	36	4.4	15	5	本発明
4	D	H-1	71	4.4	15	5	本発明
4	D	H-2	66	4.3	15	5	本発明
5	E	H-1	40	4.4	15	5	本発明
6	F	H-1	47	4.4	15	5	本発明
7	G	H-1	48	4.4	15	5	本発明
8	H	H-1	47	4.3	15	5	本発明

【0086】表2からわかるように、本発明は感度、D 50 max とともに高く、かつ硬調なため画質が非常に良いこと

がわかる。また、一般式 (A) の現像剤を用いたものの画質が良好なことがわかる。

【0087】実施例 2

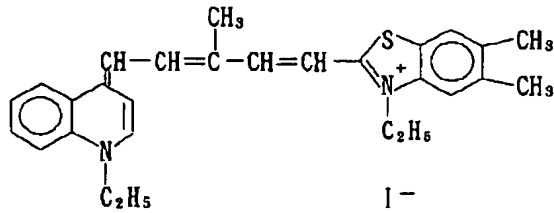
感光層面側塗布

感光層：増感色素の次の増感色素-2 (0.1% DMF 溶液) に変更し、ヒドラジン誘導体 (1% メタノール\* 増感色素-2

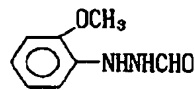
\* /DMF=4:1 溶液) 2ml を表-3 のように添加した以外は実施例 1 と同様に感光層用溶液を調製し、塗布を行った。

【0088】

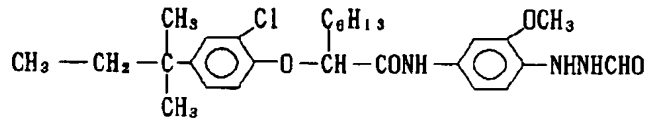
【化 26】



ヒドラジン誘導体 H-1



ヒドラジン誘導体 H-2



【0089】表面保護層：実施例 1 と同様に塗布を行った。

【0090】バック面側塗布：実施例 1 と同様に塗布を行った。

【0091】センシトメトリー

上記で作成した熱現像感光材料を 780nm にピークをもつ干渉フィルターで露光した。それ以外は実施例 1 と同

様に行った。

30 画質評価

上記で作成した熱現像感光材料を 780nm のレーザーダイオードで露光した他は、実施例 1 と同様にを行った。

【0092】

【表 3】

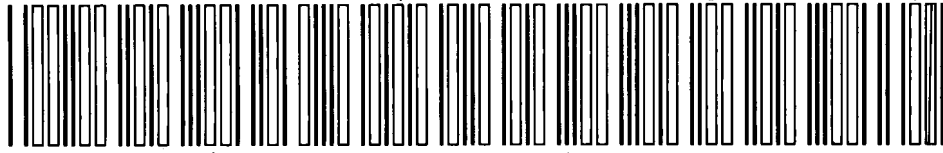
感光層	ハロゲン化銀	ヒドラジン誘導体	感度	D <sub>max</sub>	γ	画質	備考
1	A	—	10	2.9	4	2	比較
1	A	H-1	45	4.0	8	3	比較
2	B	H-1	45	4.2	16	5	本発明
2	B	H-2	45	4.0	16	5	本発明
3	C	H-1	45	4.3	15	5	本発明
3	C	H-2	45	4.1	15	5	本発明
4	D	H-1	45	4.0	15	5	本発明
5	E	H-1	45	4.2	15	5	本発明
6	F	H-1	45	4.1	15	5	本発明
7	G	H-1	45	4.2	15	5	本発明
8	H	H-1	45	4.1	15	5	本発明

【0093】表3からわかるように、本発明は感度、D<sub>max</sub> が高く、かつ硬調なため画質が非常に良いことがわ

かる。



# IDS REFERENCES



FOR



Translation

Reference No.: FSP-03646

Mailing No.: 281560

Notice Mailed: June 12, 2007

### NOTICE OF REASONS FOR REJECTION

Patent Application No.: 2002-214210

Notice Drafted: June 6, 2007

Patent Office Examiner: NAKAMURA Hiroyuki (ID# 3709 2H00)

Representative Patent Attorney: NAKAJIMA Jun (and three others)

Applicable Law: Article 29(2)

The present application is rejected for the following reason. Any opinions in this matter should be submitted in an Argument within 60 days of the mailing date of this Notice.

#### Reason

Since it is deemed that the inventions recited in the following claims of the subject application could have been easily made by a person having ordinary skill in the art, to which these inventions pertain, on the basis of the following publications distributed in Japan or other countries or the inventions made available to the public via telecommunication lines before the filing of the subject application, the present inventions cannot be patented on

the basis of the provisions of Article 29(2) of the Patent Law.

Notes (See the list of Cited References below)

Rejected Claims 1-9

Cited References 1 and 2

Remarks:

Reference 1 discloses that it is most preferred to add metals during nucleation of silver halide particles (see paragraph 0050 of Reference 1). Silver halide particle D in Example 1 of Reference 1 is prepared by adding silver nitrate over 10 minutes and Ir over 5 minutes, addition of them being started at the same time. Thus, silver halide particle D is a photosensitive silver halide particle with 90% or more of the total Ir amount of the particle existing within the particle core of 50% or more.

Reference 1 also implies that two or more kinds of metal are used together (see paragraph 0050 of Reference 1), and it is a well-known art to use Ir and Fe together (see, for example, Reference 2).

It is also a well-known art to control the diameter of the photosensitive silver halide to the range of 50 nm to 10 nm (see, for example, Reference 2).

Considering that the metal is introduced during nucleation of silver halide particles, it could have been easily conceived of by those skilled in the art that addition of 90% of the total Ir or more is made to complete before 30% of the total silver nitrate is introduced.

Consequently, the structure relating to claims 1 to 9 of the subject application could have been easily conceived of by those skilled in the art on

the basis of the inventions described in References 1 and 2.

#### List of Cited References

1. Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 09-090550

(See especially claims 1 and 2, paragraphs 0047, 0050 to 0055, and 0070 to 0093)

2. JP-A No. 2001-147503

(See especially paragraphs 0012, 0013, 0021, and 0091 to 0130)

.....

#### Record of Results of Prior Art Document Search

Technical fields searched:   IPC    G03C 1/498

Prior art documents found:   JP-A No. 2001-042473

                                  JP-A No. 2002-082409

This record of results of prior art document search does not constitute grounds for rejection.

Inquiries on this Notice should be directed to: NAKAMURA Hiroyuki,  
Examiner of Applied Optics Division, First Department of JPO.

TEL: 03-3581-1101 ext. 3229

FAX: 03-3501-0478

## 拒絶理由通知書

特許出願の番号	特願2002-214210
起案日	平成19年 6月 6日
特許庁審査官	中村 博之 3709 2H00
特許出願人代理人	中島 淳(外 3名) 様
適用条文	第29条第2項

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものである。これについて意見があれば、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出して下さい。

### 理 由

この出願（以下、「本願」という。）の下記の請求項に係る発明は、その出願前日本国内又は外国において頒布された下記刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

請求項1～9について

引用文献1～2

備考：

引用文献1には、ハロゲン化銀粒子の核形成の段階で金属を含有させることが最も好ましいことが記載されており（引用文献1の【0050】を参照）、引用文献1の実施例1のハロゲン化銀粒子Dは、硝酸銀を10分間かけて添加し、硝酸銀添加開始と同時に5分間かけてイリジウムを添加して調製しているため、粒子内の全イリジウム量の90%以上を粒子の50%以上のコアに含有する感光性ハロゲン化銀粒子である。

そして、引用文献1には、金属を二種以上併用することが示唆されており（引用文献1の【0050】を参照）、イリジウムと鉄を併用することは周知技術である（例えば、引用文献2を参照）。

また、感光性ハロゲン化銀のサイズを50～10nmとすることも周知技術である（例えば、引用文献2を参照）。

さらに、ハロゲン化銀粒子の核形成の段階で金属を含有させることを考えれば、全イリジウム量の90%以上を全硝酸銀の30%が添加されるまでの間に添加することは、当業者が容易に想到し得ることである。

よって、引用文献1～2に記載された発明から、本願の請求項1～9に係る発明の構成とすることは、当業者が容易に想到し得ることである。

### 引用文献等一覧

- 特開平09-090550号公報  
（特に、【請求項1】～【請求項2】、【0047】、【0050】～【0055】及び【0070】～【0093】を参照）
- 特開2001-147503号公報  
（特に、【0012】～【0013】、【0021】及び【0091】～【0130】を参照）

### 先行技術文献調査結果の記録

- 調査した分野 IPC G03C 1/498
- 先行技術文献 特開2001-042473号公報  
特開2002-082409号公報

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではありません。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

TEL. 03 (3581) 1101 内線3229  
FAX. 03 (3501) 0478